

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-132011

(43)Date of publication of application : 05.06.1991

(51)Int.Cl.

H01G 9/02

(21)Application number : 01-270784

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 18.10.1989

(72)Inventor : NAITO KAZUMI

## (54) MANUFACTURE OF SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve high-frequency characteristics of a solid electrolytic capacitor by a method wherein polythiophene precursor is melted and applied to a dielectric oxide film layer and polymerized by oxidizing agent to form a conductive polymer layer whose main component is polythiophene.

CONSTITUTION: Thiophene is treated with Lewis acid such as  $AlCl_3$  to obtain polythiophene precursor which is thiophene oligomer having a nonconjugate part on a part of its skeleton. A valve action metal is immersed into the molten precursor to form a coating on a dielectric oxide film. The valve action metal is made of Al, Ta, Ti, etc., or alloy having such metal as substrate. The adhering film is polymerized by oxidizing agent. If I or the like is added at that time, the conductivity of the coating is improved, and high-frequency characteristics of a solid capacitor are improved. A carbon paste cathode layer is provided on the obtained semiconductor layer and sealed to complete a product. With this constitution, oxidative polymerization can be completed within a short time and, further, a sufficient capacitance can be provided.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-132011

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>  
H 01 G 9/02

識別記号  
3 3 1

庁内整理番号  
7924-5E

⑭ 公開 平成3年(1991)6月5日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 固体電解コンデンサの製造方法

⑯ 特 願 平1-270784

⑰ 出 願 平1(1989)10月18日

⑱ 発 明 者 内 藤 一 美 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内

⑲ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑳ 代 理 人 弁理士 寺 田 實

明 細 書

1. 発明の名称

固体電解コンデンサの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 非作用を有する金属の表面に、順次、誘電体酸化皮膜層、ポリチオフェンを主成分とする電導性高分子からなる半導体層及び導電体層を形成した固体電解コンデンサの製造方法において、前記半導体層を、ポリチオフェン前駆体を融解して前記誘電体酸化皮膜層上に付着させる工程とこのポリチオフェン前駆体を酸化剤で酸化重合してポリチオフェンを主成分とする電導性高分子にする工程によって形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高周波性能の良好な固体電解コンデンサの製造方法に関する。

〔従来の技術〕

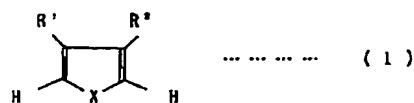
固体電解コンデンサは表面に誘電体酸化皮膜層

を有するアルミニウム、タンタル、ニオブ等の非作用金属に半導体層が付着した構造を有している。又、非作用金属の形状は表面積を大きくするために複雑に入りくんだ形状をとっている。

従来、この種の固体電解コンデンサの半導体層には、主に硝酸マンガンの熱分解により形成される二酸化マンガンの用いられている。しかし、この熱分解の際に必要な高熱と発生するNO<sub>2</sub>ガスの酸化作用等によって誘電体であるアルミニウム、タンタルなどの誘電体酸化皮膜の損傷が起こり、そのため耐電圧は低下し、漏れ電流が大きくなり、誘電特性を劣化させる等大きな欠点がある。また再化成という工程も数回必要になる。

これらの欠点を補うために高熱を付与せずに半導体層を形成する方法、つまり高電導性の高分子半導体材料を半導体層とする方法が試みられている。その例としては下記的一般式で表わされるモノマーを重合して得られる高分子化合物にドーパントをドーブして得られる電導性高分子化合物を半導体層とする固体電解コンデンサが知られてい

る。



$\left\{ \begin{array}{l} \text{R}^1, \text{R}^2 \text{はアルキル基、アルコキシル基又は} \\ \text{H, XはO, S 又はNR}^3, \text{R}^3 \text{はアルキル基又はH} \end{array} \right\}$

又、この種の電導性高分子化合物を半導体層とする固体電解コンデンサの製造方法として、一般式(1)で表わされるモノマーを溶解した溶液中で電解重合することによって半導体層を形成する方法、一般式(1)で表わされるモノマーと別に用意した酸化剤を使用して誘電体酸化皮膜層上で反応させ半導体層を形成する方法、等が知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上述した電解重合による方法では、半導体層を形成する時間が長くなるばかりでなく、極端に入りくんだ形状を有する井作用金

サの製造方法にある。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において固体電解コンデンサの陽極として用いられる井作用金属としては、例えばアルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン及びこれらを基質とする合金等、井作用を有する金属がいずれも使用できる。

井作用金属の表面に設ける誘電体酸化皮膜は、井作用金属の表面部分に設けられた井作用金属自体の酸化物層であってもよく、あるいは、井作用金属の表面上に設けられた他の誘電体酸化物の層であってもよいが、特に井作用金属自体の酸化物からなる層であることが好ましい。いずれの場合にも酸化物層を設ける方法としては、電解液を用いた陽極化成法など従来公知の方法を用いることができる。

本発明による半導体層は、上述した誘電体酸化皮膜層上に、(1)ポリチオフェン前駆体を融解して前記誘電体酸化皮膜層上に付着する工程と(2)このポリチオフェン前駆体を酸化剤で酸化重合し

属の場合(即ち、単位面積あたりの容量が大きい井作用金属)には、充分容量を引き出せないという欠点がある。又、誘電体酸化皮膜層上でモノマーを反応させる方法では、モノマーがポリマーになるために酸化剤で脱水素を行う必要があるが、前述した極端に入りくんだ形状を有する井作用金属の場合、充分、脱水素が進まず、その結果、作製した固体電解コンデンサの高周波性能が今一つ不十分であるという問題点があった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、上述した問題点を解決するためになされたもので、井作用を有する金属の表面に、順次、誘電体酸化皮膜層、ポリチオフェンを主成分とする電導性高分子からなる半導体層及び誘電体層を形成した固体電解コンデンサの製造方法において、この半導体層を、ポリチオフェン前駆体を融解して前記誘電体酸化皮膜層上に付着させる工程とこのポリチオフェン前駆体を酸化剤で酸化重合してポリチオフェンを主成分とする電導性高分子にする工程によって形成する固体電解コンデン

サの製造方法にある。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明におけるポリチオフェン前駆体とは、チオフェンのオリゴマーで骨格の一部に非共役部分が存在するものであり、融点が240~280℃の範囲に入る。このようなポリチオフェン前駆体の作製方法は、例えばチオフェンを $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{CuCl}_2$ 等のルイス酸で処理して得ることができる。

前述したポリチオフェン前駆体を誘電体酸化皮膜層上に付着させるには、このポリチオフェン前駆体を融解させこの融解液に井作用金属を浸漬し引き上げることによって形成される。

さらに本発明において、後述する酸化剤を前記ポリチオフェン前駆体に導入し酸化重合することによってポリチオフェンを主成分とする電導性高分子を形成して半導体に変化させる。

酸化剤としては、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AsF}_5$ 、 $\text{PF}_5$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、塩素酸塩、次亜塩素酸塩、過塩素酸塩、 $\text{SbF}_5$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{BBr}_3$ 、 $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{HNO}_3$ 、等従来公知の

酸化剤を挙げることができ、各酸化剤を一種以上使用してもよい。前記したポリチオフェン前駆体に該酸化剤を導入するには、適当な溶媒に溶解した酸化剤溶液を付着させるか、又はガス状の酸化剤の場合には、気相で接触することによって導入することができる。又、本発明においては先に酸化剤を誘電体酸化皮膜層上に付着させておき、次いでポリチオフェン前駆体を融解させて誘電体酸化皮膜層上に付着と同時に酸化重合させポリチオフェンを主成分とする電導性高分子からなる半導体層を形成してもよい。

本発明において使用する酸化剤は、それ自身、酸化重合で形成されたポリチオフェンのドーパントとなり電導性を付与する物質であるが、さらに形成されたポリチオフェンの電導性を高めるためには、酸化剤を接触させる前後又は酸化剤と共に、従来公知の酸化剤以外のドーパントをドーピングしてもよい。

このようなドーパントとして、例えば、ヨウ素、五フッ化ヒ素、硫酸、 $\text{AsF}_5$  など特開昭58-

オフェンにするよりも酸化重合せねばならない量が少なくてもよい。その結果、目的とする電導性を有する高分子になるまでの脱水素が少なくてもよい。又、電解重合法に比較して、酸化重合は短時間で終了するばかりでなく、ポリチオフェン前駆体を融解して誘電体酸化皮膜層上に付着させるため、充分な容量を引き出すことができる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例及び比較例を示して説明する。

#### 実施例 1

ポリチオフェン前駆体は、チオフェンモノマーに塩化アルミを投入し、0℃で2時間反応し充分洗浄して塩酸残が無いことを硝酸銀テストで確認して得た。濃黄色で融点 240～280℃であった。

一方、別に用意したTaペレット(3mm×2mm、厚さ 0.5mm、CV2万/g)をりん酸水溶液中で化成して表面に  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の誘電体酸化皮膜層を形成した。このような素子を30点用意し、前述したポリチオフェン前駆体の融解物に浸漬し引き上げた。さらに20%過硫酸アンモニウム水溶液に浸漬し

54553号公報、特開昭58-54554号公報に記載のドーパントを挙げることができる。

又、このようなドーパントは化学的手法や電気化学手法を用いてドーピングすることができる。

本発明に用いる半導体は電導度が $10^0 \sim 10^8 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ オーダーのものが得られ、電導度が高い程、作製した固体電解コンデンサの高周波特性が良好なものとなる。

本発明の方法による固体電解コンデンサは、上述した半導体層の上にカーボンペースト又は/及び銀ペースト等で陰極層を取り出し、更に樹脂やケース等、従来公知の方法で封口して製品とされる。

#### 〔作用〕

ポリチオフェン前駆体を融解して誘電体酸化皮膜層上に付着させ、酸化剤で酸化重合することによってポリチオフェンを主成分とする電導性高分子からなる半導体層を形成すると、ポリチオフェン前駆体が既に一部酸化重合した物質であるため、チオフェンモノマーから酸化重合してポリチ

オフェンにするよりも酸化重合せねばならない量が少なくてもよい。その結果、目的とする電導性を有する高分子になるまでの脱水素が少なくてもよい。又、電解重合法に比較して、酸化重合は短時間で終了するばかりでなく、ポリチオフェン前駆体を融解して誘電体酸化皮膜層上に付着させるため、充分な容量を引き出すことができる。

#### 実施例 2

実施例1の20%過硫酸アンモニウム水溶液の代わりに5%過マンガン酸カリ水溶液を用いた以外は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

#### 実施例 3

実施例1の20%過硫酸アンモニウム水溶液の代わりに10%塩化鉄アルコール溶液を用い、アルコールで洗浄した以外は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

#### 比較例 1

実施例1で使用したものと同様なTaペレットを陽極に、別に用意したTa箔を陰極とし、電解液と

してチオフェン 0.1モル、Bu.NBF. 0.1モル溶解させた CH<sub>3</sub>CN溶液を使用して2時間電解重合し、ポリチオフェンに BF<sub>4</sub>アニオンがドーブした電導性高分子を半導体層とする素子を得た。さらに実施例1と同様にして導電体層を形成し、封口して固体電解コンデンサを作製した。

#### 比較例 2

実施例1でポリチオフェン前駆体の代わりにチオフェンモノマーをTaペレットの誘電体酸化皮膜層上に付着した以外は、実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

以上、各例で作製した固体電解コンデンサの性能をまとめて第1表に示す。

(以下余白)

第1表  
各例は各々30点の平均値

	容量* μF	ESR** Ω
実施例1	4.1	0.30
" 2	4.0	0.33
" 3	4.1	0.29
比較例1	2.4	0.68
" 2	3.6	1.41

\* 120Hzでの値

\*\* 10KHzでの値

#### [発明の効果]

本発明によれば、ポリチオフェン前駆体を融解して誘電体酸化皮膜層上に付着させ、さらに酸化剤で酸化重合してポリチオフェンを主成分とする電導性高分子からなる半導体層を形成しているので、得られた固体電解コンデンサは、充分な容量を引き出し、さらに高周波の性能が良好である。

特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 弁理士 寺田 賢